

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **08291299 A**

(43) Date of publication of application: **05.11.96**

(51) Int. Cl

C11D 7/28
C09K 13/08
C11D 7/32
H01L 21/205
H01L 21/304
// H01L 21/3065

(21) Application number: **07096985**

(22) Date of filing: **21.04.95**

(71) Applicant: **CENTRAL GLASS CO LTD**

(72) Inventor: **MORI ISAMU**
SAKAGUCHI HIROAKI

(54) **CLEANING OR ETCHING GAS**

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain a cleaning gas, comprising a perfluorocarbon containing a hetero-atom and capable of removing a metal, etc., deposited on an apparatus for forming a thin film in etching the thin film or a thick film formed according to a chemical vapor deposition(CVD), a sputtering, a sol-gel or a vapor deposition method.

CONSTITUTION: This cleaning gas comprises a perfluorocarbon containing a hetero-atom such as a perfluoroalkylamine, a perfluoroalkyl ether, a perfluoroalkyl ketone, a perfluoroalkylcarbonyl fluoride or a perfluoro cyclic

ether. The cleaning gas is used to remove deposits in etching a thin or a thick film, formed with an apparatus for forming the thin film and comprising a metal or its compound, cutting an ingot or polishing a surface.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-291299

(43) 公開日 平成8年(1996)11月5日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 1 1 D 7/28			C 1 1 D 7/28	
C 0 9 K 13/08			C 0 9 K 13/08	
C 1 1 D 7/32			C 1 1 D 7/32	
H 0 1 L 21/205			H 0 1 L 21/205	
21/304	3 4 1		21/304	3 4 1 D
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 5 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平7-96985

(22) 出願日 平成7年(1995)4月21日

(71) 出願人 000002200

セントラル硝子株式会社
山口県宇部市大字沖宇部5253番地

(72) 発明者 毛利 勇

山口県宇部市大字沖宇部5253番地 セント
ラル硝子株式会社化学研究所内

(72) 発明者 阪口 博昭

山口県宇部市大字沖宇部5253番地 セント
ラル硝子株式会社化学研究所内

(74) 代理人 弁理士 坂本 栄一

(54) 【発明の名称】 クリーニングガス、エッチングガス

(57) 【要約】

【目的】 CVD法等で成膜した薄膜等のエッチングガスおよび該薄膜形成装置等に堆積した堆積不純物のクリーニングガスを提供する。

【構成】 ヘテロ原子を含むパーフルオロカーボンを含むガス組成物からなり、特にパーフルオロアルキルアミン、パーフルオロアルキルエーテル、パーフルオロアルキルケトン、パーフルオロアルキルカルボニルフロリド、パーフルオロ環状エーテルからなる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 薄膜形成装置に堆積した金属またはその化合物よりなる堆積物を除去するに際し、ヘテロ原子を含むパーフルオロカーボン含有することを特徴とするクリーニングガス。

【請求項2】 薄膜形成装置で成膜した金属またはその化合物よりなる薄膜、厚膜のエッチングまたはインゴットの切断、表面研磨をするに際し、ヘテロ原子を含むパーフルオロカーボン含有することを特徴とするエッチングガス。

【請求項3】 ヘテロ原子を含むパーフルオロカーボンが、パーフルオロアルキルアミン、パーフルオロアルキルエーテル、パーフルオロアルキルケトン、パーフルオロアルキルカルボニルフロリド、パーフルオロ環状エーテルであることを特徴とする請求項1、2記載のクリーニングガスまたはエッチングガス。

【請求項4】 ヘテロ原子を含むパーフルオロカーボンが、 $(CF_3)_3N$ 、 CF_3OCF_3 、 CF_3COCF_3 、 CF_3COF 、 C_4F_8O であることを特徴とする請求項1、2記載のクリーニングガスまたはエッチングガス。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、CVD法、スパッタリング法、ゾルゲル法、蒸着法を用いて成膜した薄膜、厚膜のエッチングまたはインゴットの切断、表面研磨をするためのエッチングガスおよび薄膜、厚膜、粉体、ウイスカを製造する装置において装置内壁、治具等に堆積した不要な堆積物を除去するためのクリーニングガスに関する。

【0002】

【従来技術とその解決しようとする問題点】半導体工業を中心とした薄膜デバイス製造プロセスや超鋼材料製造プロセスでは、CVD法、スパッタリング法、ゾルゲル法、蒸着法を用いて種々の薄膜、厚膜、粉体、ウイスカが製造されている。これらを製造する際に、膜、ウイスカ、粉体を堆積させるべき目的物上以外の反応器内壁、目的物を担持する治具等にも堆積物が生成する。不要な堆積物が生成するとパーティクル発生の原因となり、良質な膜、粒子、ウイスカを製造することが困難になるため随時除去しなければならない。また、半導体やTFT等において回路を構成する各種の薄膜材料に回路パターンを形成するため、薄膜材料を部分的に取り除くガスエッチングを行う必要がある。さらに、CVM(ケミカルヴェーパーマシーニング)においては、Siインゴット等をガスエッチングにより切断する必要がある。

【0003】このような不要な堆積物の除去を行ったり、材料の切断を行ったりするエッチングガスやクリーニングガスに求められる性能としては、①エッチングまたはクリーニング対象物に対する反応速度が速い、②排

ガスの処理が比較的容易である、③比較的大気中で不安定であり、地球温暖化に対する影響が小さいこと、等が望まれる。現状では、このような不要な堆積物の除去や膜材料をエッチングするために、 C_2F_6 、 CF_4 等のガスが使用されている。しかしながら、これらのガスは、非常に安定な化合物であり、クリーニング後あるいはエッチング後の排ガスの処理が困難であり、また処理のために高温が必要となるためランニングコストが比較的高くなる。さらに、大気中での分解速度が遅く長寿命であり、環境中に安定に存在し地球温暖化係数が高いため環境への悪影響が問題となっている。

【0004】

【問題点を解決するための具体的手段】本発明者らは、鋭意検討の結果、CVD法、スパッタリング法、ゾルゲル法、蒸着法を用いて成膜した薄膜、厚膜のエッチングまたはインゴットの切断、表面研磨をするためのエッチングガスおよび薄膜、厚膜、粉体、ウイスカを製造する装置において装置内壁、治具等に堆積した不要な堆積物を効率的に除去するためのクリーニングガスを見だし本発明に到達したものである。

【0005】すなわち、本発明は、 CF_4 、 C_2F_6 等よりも解離しやすく、排ガス処理が比較的容易で、かつ大気中での分解速度が速く地球環境への悪影響が少ないヘテロ原子を含むパーフルオロカーボン含有するガスを用いることにより、成膜した薄膜、厚膜等をエッチングするためのエッチングガス、および装置内に堆積した不要な堆積物を除去するためのクリーニングガスを提供するものである。

【0006】本発明が対象とするエッチングもしくはクリーニングを行うべき物質は、B、P、W、Si、Ti、V、Nb、Ta、Se、Te、Mo、Re、Os、Ir、Sb、Ge、Au、Ag、As、Cr及びその化合物であり、具体的には酸化物、窒化物、炭化物及びこれらの合金である。

【0007】また、本発明におけるエッチングガスもしくはクリーニングガスは、 $(CF_3)_3N$ [tri-trifluoromethylamine]、 $(C_2F_5)_3N$ [tri-pentafluoroethylamine]、 $(C_3F_7)_3N$ [tri-heptafluoropropylamine]、 $C_6F_{11}NF_2$ [tridecafluorocyclohexylamine]、 $C_5F_{10}NF$ [undecafluoropiperidine]、 $(C_2F_5)_2NC_3F_7$ [N,N-di-pentafluoroethyl-heptafluoropropylamine]、 $(i-C_3F_7)_2NC_2F_5$ [N,N-di-heptafluoroisopropyl-pentafluoroethylamine]、 CF_3OCF_3 [di-trifluoromethyl ether]、 $C_2F_5OC_2F_5$ [di-pentafluoroethyl e

10

20

30

40

50

ther)、 $C_3F_7OC_3F_7$ [di-heptafluoropropylether]、 $C_4F_9OC_4F_9$ [di-nonafluorobutylether]、 $C_4F_9OCF_3$ [nonafluorobutyl-trifluoromethyl ether]、 $CF_3OCF_2CF_2OCF_3$ [decafluoro-glycol dimethyl ether]、 $C_6F_{11}OCF_3$ [undecafluorocyclohexyl-trifluoromethyl ether]、 C_4F_8O [octafluorotetramethylene oxide]、 $C_5F_{10}O$ [decafluoropentamethylene oxide]、 CF_3COF [trifluoroacetyl fluoride]、 C_2F_5COF [pentafluoropropionyl fluoride]、 C_3F_7COF [heptafluorobutyryl fluoride]、 CF_3COCF_3 [hexafluoroacetone] 等が挙げられる。特に好ましくは、 $(CF_3)_3N$ 、 CF_3OCF_3 、 CF_3COCF_3 、 CF_3COF 、 C_4F_8O が挙げられる。

【0008】本発明におけるクリーニングガスは、除去すべき堆積物の種類、厚み及び薄膜等を製造する装置に使用されている材料の種類を考慮して、ヘテロ原子を含むパーフルオロカーボンそのものを用いるか、あるいは窒素、アルゴン、ヘリウム等の不活性ガスや H_2 、 O_2 、 F_2 、 ClF_3 、 BrF_3 、 BrF_5 等で希釈して用いるか、適宜選択すればよい。また、反応条件に関しても特に制限されることはなく、上記のとおり対象材料を考慮して適宜選択される。

* 【0009】また、本発明におけるエッチングガスは、成膜した膜の種類、厚み等を考慮して、ヘテロ原子を含むパーフルオロカーボンそのものを用いるか、あるいは窒素、アルゴン、ヘリウム等の不活性ガスや H_2 、 O_2 、 F_2 、 ClF_3 、 BrF_3 、 BrF_5 等で希釈して用いるか、適宜選択すればよい。また、反応条件に関しても特に制限されることはなく、上記のとおり対象材料を考慮して適宜選択される。

【0010】

【実施例】以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、かかる実施例に限定されるものではない。

【0011】実施例1～4、比較例1～2

テトラエチルオルソシリケートを主原料として、平行平板型プラズマCVD装置を用いて、シリコン酸化膜をシリコンウエハ（4インチ）上に $20\mu m$ 堆積させたテストピース、およびテトラエチルオルソシリケートを主原料として、ゾルゲル法にてシリコン酸化膜をシリコンウエハ（4インチ）上に $20\mu m$ 堆積させたテストピースをそれぞれ作成した。これらのテストピースをプラズマCVD装置の下部電極上に設置し、 $(CF_3)_3N$ 、 CF_3OCF_3 、 C_2F_6 の3種のガスを、ガス圧力1 Torr、ガス流量100 SCCM、室温の条件下で、テストピースを設置した下部電極に高周波電力を印可（高周波電源周波数13.56MHz、印可電力0.315W/cm²、電極間距離50mm）してエッチングを行った。これらのエッチング速度の測定結果を表1に示した。

【0012】

【表1】

*30

	成膜法	ガス種	エッチング速度
実施例1	CVD法	$(CF_3)_3N$	4890A/min
実施例2	ゾルゲル法	$(CF_3)_3N$	6280A/min
実施例3	CVD法	CF_3OCF_3	4650A/min
実施例4	ゾルゲル法	CF_3OCF_3	5720A/min
比較例1	CVD法	C_2F_6	2360A/min
比較例2	ゾルゲル法	C_2F_6	3890A/min

【0013】実施例5～6、比較例3

シリコンウエハをCVD装置の電極上に設置し、 $(CF_3)_3N$ 、 CF_3OCF_3 、 C_2F_6 の3種のガスを、ガス圧力760 Torr、ガス流量100 SCCM、室温の条件下で、テストピースを設置した下部電極に高周波電力を印可（高周波電源周波数13.56MHz、印可電力0.315W/cm²、電極間距離2mm）してエッチングを行った。これらのエッチング速度の測定結果を表2に示した。

【0014】

【表2】

	ガス種	エッチング速度
実施例5	$(CF_3)_3N$	25.4 μm /min
実施例6	CF_3OCF_3	24.6 μm /min
比較例3	C_2F_6	19.3A/min

【0015】実施例7～8

熱CVDでW膜、WSi膜、TiC膜、Ta₂O₅膜をニッケル基板上（L10mm×D20mm×t2mm）

に50 μ m成膜した。これら4種のテストピースをプラズマCVD装置の下部電極上に設置し、(CF₃)₃N、CF₃OCF₃の2種のガスを、ガス圧力1 Torr、ガス流量100 SCCM、室温の条件下で、テストピースを設置した下部電極に高周波電力を印可（高周波電源周波数13.56 MHz、印可電力0.315 W/cm²、電極間距離50 mm）して20分間クリーニングを行った。その後、テストピースをCVD装置内から取り出しX線マイクロアナライザで分析したところW、S、i、Tiのピークは認められなかった。

【0016】実施例9～10

熱CVDでMo膜、Re膜、Nb膜をニッケル基板上（L10 mm×D20 mm×t2 mm）に50 μ m成膜した。これら3種のテストピースをプラズマCVD装置の下部電極上に設置し、(CF₃)₃N、CF₃OCF₃の2種のガスを、ガス圧力1 Torr、ガス流量100 SCCM、室温の条件下で、テストピースを設置した下部電極に高周波電力を印可（高周波電源周波数13.56 MHz、印可電力0.315 W/cm²、電極間距離50 mm）して20分間クリーニングを行った。その後、テストピースをCVD装置内から取り出しX線マイクロアナライザで分析したところMo、Re、Nbのピークは認められなかった。

【0017】実施例11～12

スパッタリングでTiN膜、Ti膜をニッケル基板上（L10 mm×D20 mm×t2 mm）に5 μ m成膜した。これら2種のテストピースをプラズマCVD装置の下部電極上に設置し、(CF₃)₃N、CF₃OCF₃の2種のガスを、ガス圧力1 Torr、ガス流量100 SCCM、室温の条件下で、テストピースを設置した下部電極に高周波電力を印可（高周波電源周波数13.56 MHz、印可電力0.315 W/cm²、電極間距離50 mm）して10分間クリーニングを行った。その後、テストピースをCVD装置内から取り出しX線マイクロアナライザで分析したところTiのピークは認められなかった。

【0018】実施例13～14

* 真空蒸着でAu膜、Ag膜、Cr膜をニッケル基板上（L10 mm×D20 mm×t2 mm）に2 μ m成膜した。これら3種のテストピースをプラズマCVD装置の下部電極上に設置し、(CF₃)₃N、CF₃OCF₃の2種のガスを、ガス圧力1 Torr、ガス流量100 SCCM、室温の条件下で、テストピースを設置した下部電極に高周波電力を印可（高周波電源周波数13.56 MHz、印可電力0.315 W/cm²、電極間距離50 mm）して10分間クリーニングを行った。その後、テストピースをCVD装置内から取り出しX線マイクロアナライザで分析したところAu、Ag、Crのピークは認められなかった。

【0019】実施例15～16

ニッケル製のボート内にP、Ta、As、Ge、Se、Bの粉体を5 mgずつとり、ボートをプラズマCVD装置の下部電極上に設置し、(CF₃)₃N、CF₃OCF₃の2種のガスを、ガス圧力1 Torr、ガス流量100 SCCM、室温の条件下で、テストサンプルを設置した下部電極に高周波電力を印可（高周波電源周波数13.56 MHz、印可電力0.315 W/cm²、電極間距離50 mm）して10分間クリーニングした後、ボート内及び装置内を観察したが、粉体はガス化除去できていた。

【0020】実施例17～18、比較例4

プラズマCVDでシリコンを硝子基板（L100 mm×D100 mm×t2 mm）上に120 μ m成膜した。この時、装置内壁や下部電極、上部電極周辺にも多量の膜が堆積していた。シリコンを堆積させた硝子基板を上部電極上に設置し、(CF₃)₃N、CF₃OCF₃、C₂F₆の3種のガスを、ガス圧力5 Torr、ガス流量100 SCCM、室温の条件下で、下部電極に高周波電力を印可（高周波電源周波数13.56 MHz、印可電力0.315 W/cm²、電極間距離50 mm）して120分間クリーニングした。クリーニング終了後、硝子基板及び反応器内部を観察した結果を表3に示した。

【0021】

【表3】

	ガス種	観察結果
実施例17	(CF ₃) ₃ N	硝子基板上及び反応器内部のシリコンが完全に除去されていた。
実施例18	CF ₃ OCF ₃	硝子基板上及び反応器内部のシリコンが完全に除去されていた。
比較例4	C ₂ F ₆	硝子基板上のシリコンは完全に除去されていたが反応器側壁部のシリコンは完全には除去されなかった。

【0022】実施例19～20、比較例5
プラズマCVDで窒化シリコンを硝子基板（L100 mm×D100 mm×t2 mm）上に60 μ m成膜した。この時、装置内壁や下部電極、上部電極周辺にも多量の膜が堆積していた。窒化シリコンを堆積させた硝子基板

を上部電極上に設置し、(CF₃)₃N、CF₃OCF₃、C₂F₆の3種のガスを、圧力5 Torr、ガス流量100 SCCM、室温の条件下で、下部電極に高周波電力を印可（高周波電源周波数13.56 MHz、印可電力0.315 W/cm²、電極間距離50 mm）し

て120分間クリーニングした。クリーニング終了後、硝子基板及び反応器内部を観察した結果を表4に示した。

* 【0023】
【表4】

*

	ガス種	観察結果
実施例19	(CF ₃) ₃ N	硝子基板上及び反応器内部の窒化シリコンが完全に除去されていた。
実施例20	CF ₃ , OCF ₃	硝子基板上及び反応器内部の窒化シリコンが完全に除去されていた。
比較例5	C ₂ F ₆	硝子基板上の堆積物は完全に除去されていたが反応器側壁部の堆積物は完全には除去されなかった。

【0024】実施例21～25、比較例6
テトラエチルオルソシリケートを主原料として、平行平板型プラズマCVD装置を用いて、シリコン酸化膜をシリコンウエハ（4インチ）上に20μm堆積させたテストピースを作成した。これらのテストピースをプラズマCVD装置の下部電極上に設置し、(CF₃)₃N、CF₃OCF₃、CF₃COCF₃、C₄F₈O、CF₃COF、C₂F₆の6種のガスを、ヘリウムで10vol※

※%に希釈し、ガス圧力10Torr、ガス流量100SCCM、室温の条件下で、テストピースを設置した下部電極に高周波電力を印可（高周波電源周波数13.56MHz、印可電力0.315W/cm²、電極間距離50mm）してエッチングを行った。これらのエッチング速度の測定結果を表5に示した。

【0025】
【表5】

	成膜法	ガス種	エッチング速度
実施例21	CVD法	(CF ₃) ₃ N + He	5240A/min
実施例22	CVD法	CF ₃ OCF ₃ + He	4940A/min
実施例23	CVD法	CF ₃ COCF ₃ + He	5110A/min
実施例24	CVD法	C ₄ F ₈ O + He	5620A/min
実施例25	CVD法	CF ₃ COF + He	4150A/min
比較例6	CVD法	C ₂ F ₆ + He	2680A/min

【0026】

【発明の効果】本発明のクリーニングガス、エッチング

ガスは、極めて優れたエッチング性能を示す。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶
// H01L 21/3065

識別記号 庁内整理番号

FI
H01L 21/302

技術表示箇所

F
N